

На правах рукописи

Клюшников
Олег Иванович

УДК 535.33; 537.533.2

**СИСТЕМЫ АВТОРЕГУЛИРОВАНИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ
РАБОТЫ ЭЛЕКТРОННОГО МАГНИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА.**

01.04.01 - приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук



ИЖЕВСК - 2003

Работа выполнена в Российском государственном профессионально — педагогическом университете, Удмуртском государственном университете

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Оконечников А.П

доктор физико-математических наук, профессор

Галль Л.Н.

доктор технических наук, с.н.с

Захаров В.А.

Ведущее предприятие-

научно-производственное

предприятие "Буревестник"

г Санкт - Петербург

Защита состоится "22" Буревестник 2004 года в "5" часов на заседании диссертационного совета Д 212 275.03 в Удмуртском государственном университете по адресу: 426034, г.Ижевск, ул Университетская, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского государственного университета

Автореферат разослан " " " " 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.ф.м.и



Крылов П.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность **проблемы**

Прецизионный контроль структуры поверхности и приповерхностных слоев: качественный и количественный анализ состава слоев позволяют изучать и контролировать физические и химические процессы, протекающие в приповерхностных слоях твердых тел и тонких пленках.

Важнейшей задачей современной науки и техники остается конструирование свойств тонкопленочных систем и создание структур с необходимыми служебными свойствами.

Решение таких задач идет по ПУТИ: создания научных представлений о свойствах материалов; развитию технической базы научных исследований и созданию современных технологий, которые требуют более совершенных методов контроля и измерения различных параметров современных приборов и разрабатываемых на их основе, методик.

Информацию о составе, структуре и происходящих в сверхтонких поверхностных системах в пределах глубины измерения не превышающих $\sim 3\lambda$ (длина свободного пробега электронов) получают, используя методы электронной спектроскопии, в том числе и метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). С развитием метода связано появление широкого спектра измерительных устройств - электронных спектрометров, и значительного количества методик анализа.

Выбранный магнитный принцип действия измерительного устройства, а также специфика конструкции спектрометра, под которой понимают всю систему измерительных устройств спектрометра, участвующих в процессе получения данных о электронах, ставит ряд технических и методических проблем, требующих всестороннего решения.

Объекты исследования.

Одна из проблем - оптимизация параметров отдельных элементов конструкций, влияющих на количественные характеристики и учитывающих особенности применения этих элементов.

Проблемой метода является вопрос стабилизации рабочих параметров спектрометра, включающий вопросы выяснения физической природы дестабилизирующих факторов влияния на рабочие параметры, и создание условий сохранения их стабильности (либо контролируемый учет изменений).

Особое место при разработке и эксплуатации новых конструкций занимает проблема разработки надежных методик аттестации параметров спектрометра, влияющих на результаты получаемых экспериментальных величин, и разработки методик, связанных с изучением состояния поверхности образца.

Успешное применение методов РЭС и ОЭС при контроле состава поверхности связано с острой проблемой создания аналитических методик количественной оценки, обеспечивающих систематическое повышение результатов анализа за счет условий эксперимента и совершенствования методов расчета количественных величин.

Цель диссертационной работы - создание и совершенствование системы компенсации магнитных помех и системы стабилизации тока фокусирующих катушек спектрометра. Экспериментальное исследование свойств отдельных узлов, составляющих спектрометр, их оптимизация и аттестация. Создание и совершенствование методов измерений, обеспечивающих систематическое повышение точности результатов анализа.

Основные задачи исследования:

1. Изучение параметров измерительных средств, выбор основных параметров, влияющих на получение оптимальных характеристик системы автокомпенсации магнитных помех и системы стабилизации тока фокусирующих катушек.

2. Исследование физической природы факторов изменения характеристик рентгеновского источника.

3. Исследование влияния изменения внешнего магнитного поля Земли и магнитных наводок на магнитный поток фокусирующих катушек и на измеряемую экспериментальную величину кинетической энергии.

4. Применение результатов исследований для разработки и создания прибора по снижению влияния изменений магнитного поля - системы автокомпенсации магнитных помех.

5. Исследование изменений тока источника питания фокусирующих катушек спектрометра и их влияния на измерение кинетической энергии.

6. Создание стабилизированного источника тока фокусирующих катушек по результатам проведенных исследований и заданных условий.

7. Изучение способов аттестации характеристик спектрометра - его постоянной и работы выхода электронов.

8. Создание новых способов получения экспериментальных данных по определению постоянной спектрометра и его работы выхода.

9. Исследование методик аттестации энергетической шкалы спектра электронов, связанное с энергетическим состоянием поверхности и рабочего состояния узлов спектрометра.

10. Создание новых аналитических способов по количественному контролю элементного состава поверхности, снижающих погрешность измерений:

- из-за взаимного влияния элементов матрицы;
- из-за наложения близкорасположенных аналитической и "мешающей" линий.

11. Создание способа определения стехиометрического состава двухкомпонентных систем без применения эталонов.

Научная новизна работы

1. Установлено, что основными влияющими на интенсивность параметрами, которые определяют выбор разрешения и светосилы, являются параметры, характеризующие рабочее состояние источника рентгеновского излучения и свойства энергоанализатора (состояние системы автокомпенсации магнитных помех и системы стабилизации тока фокусирующих катушек).

2. Экспериментально установлено, что на перераспределение интенсивности в спектре электронов влияет нестабильность рентгеновского источника, связанная с образованием пленки окисла на поверхности анода, и изменением состава объема излучения, за счет перераспределения объемов окисел-матрица.

3. Экспериментально установлено влияние магнитного поля Земли, условно разделенного на три компоненты направления в пространстве и три составляющие каждой из компонент (B_z - постоянная составляющая; B_y - изменения, происходящие во времени, сравнимым с временем съемки линии; B_x - изменения, происходящие в более короткое время) на положение и форму экспериментального распределения интенсивности электронов.

4. Впервые предложена конструкция автоматической системы компенсации изменений магнитных помех с коэффициентом усиления по обратной связи $\sim 10^7$, работающая в условиях квазистационарного состояния и сохраняющая остаточное поле в объеме анализатора менее 5 Нтл.

5. Установлены допустимые отклонения величины тока ΔI от установленного значения I и влияние колебаний тока на изменение спектральных характеристик в распределении электронов.

6. Впервые предложена одна из конструкций системы стабилизации тока с относительной погрешностью $1 \cdot 10^{-3}$ от установленной величины тока.

7. Предложена новая концепция определения постоянных спектрометра (основанная на на созданной шкале калиброванных линий) по табулированным энергиям связи отдельных линий и с одним возбуждающим источником.

8. Впервые предложены новые способы определения постоянной спектрометра:

- способ: один источник, две калибровочные линии одного образца;
- способ: один источник, две калибровочные линии от двух образцов;
- способ: первичное и флуоресцентное возбуждение линии одного образца;
- способ: локальное возбуждение электронами, две подложки из разных материалов (Mg, Al), линия одного образца (локальная конвертация);
- способ: локальное возбуждение электронами, одна подложка, две линии от напыленных образцов (определение по тонкослойным образцам);
- способ: один источник, фото- и Оже- линии одного образца (определение по Оже-параметру).

9. Впервые предложено: определять контактную разность потенциалов (крп) между спектрометром и образцом; определять разность потенциалов между компонентами в двухкомпонентных сплавах: определять работу выхода второго компонента сплава по данным "истинно вторичных" электронов.

Ю. Предложен способ регистрации электронов в неоднородном (поле фокусирующих катушек) и однородном (поле от добавочных катушек Гельмгольца) магнитных полях.

11. Предложены способы снижения погрешности измерений, возникающих:

- за счет наложения " мешающей" линии на аналитическую линию;
- за счет взаимовлияния элементов, присутствующих в многокомпонентных системах, с использованием одного стандартного образца.

12. Впервые получены выражения по определению стехиометрического состава двухэлементных систем без применения стандартного образца.

Практическая ценность данной работы состоит: в создании значительных объемов с остаточными полями в несколько нТл, используемых в качестве условий для прецизионных измерений малых магнитных полей; в создании высокопрецизионных стабильных источников тока для разрабатываемой контрольно-измерительной аппаратуры; применении предложенных методик в решениях задач повышения электронной эмиссии эмиттеров и в аналитических измерениях при контроле состава многокомпо-

ненгных систем.

На защиту выносятся

1. Обоснование концепции и создание системы автоматического регулирования компенсации внешних однородных магнитных помех в объеме электронного спектрометра.
2. Обоснование концепции и создание системы стабилизации гок фокусирующих катушек электронного магнитного спектрометра с относительной погрешностью $1 \cdot 10^{-5}$
3. Теоретически и экспериментально обоснованный новый принцип управления движением электронов в совместном однородном и неоднородном магнитном поле.
4. Концепция по определению параметров электронного спектрометра и разработка методик определения постоянных спектрометра. Методики позволяют установить связь между величинами экспериментальных данных с энергиями связи электронов. Предлагается 6 новых способов определения и коррекции величин постоянной спектрометра.
5. Теоретическое обоснование для получения экспериментальных данных методом рентгеноэлектронной спектроскопии по контактной разности потенциалов между компонентами в образе и изменению работы выхода электронов из образца
6. Разработка методик снижения погрешностей измерения состава поверхностного слоя: за счет коррекции расчетных величин на взаимовлияние компонентов, присутствующих в образце, с использованием одного стандартного образца; за счет устранения влияния налагаемых на аналитическую линию линий "мешающего" элемента
7. Теоретически обоснованный способ определения стехиометрического состава двухкомпонентных образов без применения стандартных образцов

Достоверность полученных результатов подтверждена испытаниями созданных отдельных узлов, проведенных с помощью аппаратуры и приборов, прошедших аттестацию, а также испытаниями всей конструкции первого отечественного безжелезного магнитного спектрометра (и последующих конструкций) на соответствие допустимых погрешностей характеристик, предъявляемых к приборам.

Апробация работы. Результаты данной работы доложены и обсуждены на международных и всесоюзных научно-технических конференциях, в том числе: Междунар. симпозиум "Электронная структура переходных металлов, их сплавов и соединений", Клев, 1972; Междунар. симпозиум "Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия", Киев, 1975; Всесоюзное совещание "Рентгеноэлектронные и рентгеновские спек-

дународных и всесоюзных научно-технических конференциях., в том числе: Междунар.симпозиум "Электронная структура переходных металлов, их сплавов и соединений", Киев, 1972; Междунар.симпозиум "Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия", Киев, 1975; Всесоюзное совещания "Рентгеноэлектронные и рентгеновские спектры и электронная структура металлов, сплавов и химических соединений",Свердловск,1976; IV Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск,1980; Вторая национальная конференция по применению Рентгеновского.,Синхротронного излучения, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (РСНЭ-99),Москва, 1999; Всесоюзная конференция "Химия твердого тела и функциональным материалам" ,Екатеринбург,2000; XII Российская конференция пол физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов "Нальчик,2001.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 39 печатных работ, и получены два авторских свидетельства.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, и библиотечного списка. Работа содержит 293 страницы, 97 рисунков, список цитируемой литературы из 269 наименований.

Содержание работы

Во введении показана актуальность темы исследований, обоснован выбор объектов исследований, сформулирована цель работы, указаны научная новизна и практическое значение работы.

В первой главе проведено теоретическое исследование факторов, влияющих на величину рентгеновского излучения и интенсивность электронного спектра. Даны общие представления количественного анализа, приведена теоретическая зависимость между интенсивностью измеряемой электронной линии I_{Ay} от уровня u атома элемента A однородного, свободноориентированного образца

$$I_{Ay} = I_x \sin \Phi [N_A, C_d \rho / M^A] V_{исп} \sigma_{Ay} [1 + 3 \beta (\sin^2 \theta) / 2 - 1] T D (1 - e^{-u/\lambda}) e^{-i/\lambda} (1)$$

где $V_{исп} = S 3\lambda(E_{ку})$ -объем испускания, равный площади испускания S и толщине слоя прохождения электрона без потерь энергии (3λ); N_{Av} -ЧИСЛО Авогадро; ρ - плотность материала исследуемого слоя(толщиной t); M^A -грамм-молекулярный вес; C_d -концентрация элемента A в единице объема; $C_A [N_{Av} \rho / M^A] V_{исп}$ -число атомов элемента A в объеме 1 см^3 ; I_x -интенсивность рентгеновского излучения; $\sin \Phi$ - u -составляющая,

направлением от образца в анализатор; $(1 + p)$ -учет углового выхода электрона из атома(s. p. d...)и образца на один электрон: D -эффективность детектора: $I_{\chi} \sin^2 \theta \sigma \{ 1 + \beta [(3 \sin^2 \theta)/2 - 1] \}$ {-число возбужденных электронов (на глубине $R_{\chi} \sim t$), часть из которых регистрируется анализатором: T -пропускание анализатора: X - длина свободного пробега электрона с энергией E_{kv} в слое t материала образца: $(1 - e^{-\mu_{\chi}})$ - уменьшение интенсивности электронов, испущенных с глубины t : $e^{-\mu_{\chi}}$ - затухание интенсивности электронов в слое углеводородов (пленка на образце).

Рассмотрены особенности использования в качестве возбуждающего источника рентгеновской трубки открытого типа, для которой свойственны недостатки присущие для всех типов ,и недостатки,свойственные только данному типу трубок. Для трубок всех типов характерно испускание анодом ряда излучений (непрерывное и характеристическое рентгеновское излучение; световое; инфракрасное) и ряда частиц(ионы материала анода и катода, вторичные, фото и Оже-электроны,рассеянные первичные электроны катода). Ряд излучений и частиц исключается за счет установки фильтра между образцом и выходным оигом рентгеевской трубки.В работе приведен расчет фильтра изготовленного из чистых и композиционных материалов.

Принятые меры не способны исключить трудности, возникающие вследствие окисления поверхности анода трубки в период смены образцов. Экспериментально установлено смещение положения максимума электронной линии $C1s$ по шкале энергий на 0,6 эВ в первые ~30 минут работы спектрометра, рис.1^а. Появление такого смещения после перезарядки образцов, его временной характер действия и последующая стабилизация положения линии позволили сделать предположение о связи этого смещения с изменением химического состава поверхностного слоя материала анода. Для объяснения такого поведения спектра предложено считать, что с окислением поверхности анода возникает слой окисла, который создает дополнительное излучение, отличающееся по энергии от излучения чистого анода. В пользу такого предположения в диссертационной работе приводятся литературные данные распределения интенсивности излучения от Al , Al_2O_3 (двух модификаций), рис.1^б. Предполагается, что после первые 30 минут, за счет разогрева анода под действием бомбардирующих электронов, слой окисла испаряется и дополнительное излучение исчезает, вследствие чего происходит стабилизация излучения от чистого анода и стабилизация положения линии

Вторая глава посвящена исследованию создания энергетической шкалы спектрометра, т.е. приведение в соответствие связи между шкалой спектра кинетических энергий (E_k) линий спектрометра с общепринятой шкалой энергий. Основное внимание

уделено точности определения шкалы энергий; определению точек нулевой энергии связи по уровням Ферми: роли контактной разности потенциалов и величины зарядки образца, расчету работ выхода электронов.

Измерения кинетической энергии электронов линии $E_{\kappa}^{\#}$ спектра осуществляли по соотношению

$$E_{\kappa}^{\#} = (I_{\text{н}}/a)^2 + (I/a)^2 / 2E_0 \quad (2)$$

где $I_{\text{н}}$ -ток в силовых катушках; a -постоянная спектрометра; E_0 -энергия покоя электрона.

Постоянную a определяют по методу двух источников $(h\nu_1; h\nu_2)$ и линии одного образца.

$$a^2 = (I_{\text{н}1}^2 - I_{\text{н}2}^2) / \Delta h\nu. \quad (3)$$

где $\Delta h\nu$ -разница энергий, равная 233.0 эВ: $E_{\text{с}1}^{\#}$ и $E_{\text{с}2}^{\#}$ -энергия связи электронов уровня $\text{Pd}3d_{5/2}$ для двух излучений (символы 1 и 2); $I_{\text{н}1}$ и $I_{\text{н}2}$ -токи в фокусирующих катушках, соответствующие энергиям $E_{\text{с}1}$ и $E_{\text{с}2}$.

Работа выхода спектрометра $e\varphi_{\text{с}}$ определена по высокоэнергетическому краю валентной полосы Pd и Ni. В созданной конструкции спектрометра с $a=42.186 \text{ мА/эВ}$: величина $e\varphi_{\text{с}} \approx 3.6 \text{ эВ}$.

В связи с аттестацией ряда калиброванных электронных линий, проведенной в 26 лабораториях мира, предложена новая концепция определения постоянных спектрометра, которая включает в себя применение одного источника возбуждения электронов и использования двух калиброванных линий.

$$a^2 = (I_{\text{н}1}^2 - I_{\text{н}2}^2) / (E_{\text{с}2}^{\#} - E_{\text{с}1}^{\#}). \quad (4)$$

где $I_{\text{н}1} > I_{\text{н}2}$ -экспериментальные значения токов для двух различных линий: $E_{\text{с}2} > E_{\text{с}1}$ -табличные значения энергий связи исследуемых образцов (калибровочных линий спектра).

При теоретическом исследовании методов калибровки спектрометра были предложены 6 новых методик определения постоянной спектрометра a : метод использования двух линий от одного образца; метод использования двух линий от двух образцов; метод использования двух линий возбужденных первичным излучением и излучением от подложки; метод использования двух излучений полученных за счет монохромати-

зации смешанного излучения; метод с использованием Оже-параметра; метод локального возбуждения двух тонкослойных анодов и метод локальной конвертации от двух элементов на одном тонкослойном аноде.

В методе монохроматизации смешанного излучения используются два излучения, входящие в общий спектр, геометрически разделенные с помощью кристалла. Величина α определялась по формуле (3) через известную $\Delta h\nu$.

В методе с использованием Оже-параметра также использованы два источника, но кинетические энергии электронов привязаны к одной из Оже-линий (устранение погрешности из-за зарядки).

В методах использования двух линий от одного, рис.2, или двух, рис.3, образцов постоянная α рассчитывается, согласно предложенной концепции, по формуле (4).

На рис.4 приведены изображения принципов калибровки локальными методами. В методе локального возбуждения тонкослойных анодов (ЛП. Mg) электронами с обратной стороны образца, рис.4^а, при расчетах использована формула (3). Метод учитывает особенности глубин проникновения электронов и глубин выхода фотоэлектронов.

В методе локальной конвертации от двух элементов на одной подложке, рис.4^б, при расчетах также использована формула (4).

Энергетическая шкала включает в себя два крайних диапазона: области высоких энергий $E_{\text{кв}}$ (вблизи уровня Ферми) и в области низких энергий $E_{\text{кв}}$ (вблизи уровня вакуума), рис.5.

В электронной спектроскопии энергию связи электрона в атоме определяют от-
носительно уровня Ферми спектрометра, полагая, что энергия связи данной точки спектра $E_{\text{св}} = 0$. Эта точка принята за нулевую точку шкалы энергий и ей соответствует кинетическая энергия $E_{\text{кв}}^{\text{Ф}}$. В качестве такой точки выбирают точку с энергией, положение которой соответствует точке высокоэнергетической стороны валентной полосы Pd (Ni, Pt) с интенсивностью равной половине максимального значения, рис.2. Работа выхода спектрометра $e\varphi_{\text{с}}$ определяется по уравнению

$$e\varphi_{\text{с}} = h\nu - (I_{\text{нф}}^2/a^2) - (I_{\text{нф}}/a)^4/2E_0. \quad (5)$$

Энергия связи любого уровня, отсчитываемая от уровня Ферми спектрометра, отличается от действительной энергии связи на контактную разность потенциалов, т.е. работа выхода электрона с уровня Ферми свободного атома образца $e\varphi_0$ и работа выхода спектрометра- $e\varphi_{\text{с}}$ отличаются на контактную разность потенциалов (крп) $e\varphi_{\text{к}}$.

Фото- и Оже-электроны, испускаемые образцом при возбуждении рентгеновским

излучением, возбуждают вторичные электроны малых энергий $E_{к0}$ порядка до 50 эВ, с резким спадом при энергии $E_{к0}$ - рис.5⁴. Эта энергия, при определенных экспериментальных условиях, соответствует: истинному значению уровня Ферми спектрометра $e\varphi_c$, либо энергии Ферми образца, $e\varphi_0$ (если $e\varphi_0 > e\varphi_c$). Точку в шкале энергий, равную $E_{к1}=E_{к0}$, принято считать второй точкой отсчета шкалы энергий

Работа выхода образца может быть определена из соотношения

$$e\varphi_0 = h\nu - (E_{кф}^0 - E_{к0}^0) = h\nu - (I_{кф}/a)^2 + (I_{н0}/a)^2. \quad (6)$$

где $I_{кф}$ и $I_{н0}$ - экспериментальные значения токов для электронов соответствующих уровню Ферми спектрометра в области $E_{кф} \approx h\nu$, и уровню вакуума, в области энергий $E_{к0} \approx eV_{кн}$ (напряжение разгона электронов). Для Al найдено $e\varphi_0 = 5,10 \pm 0,10$ эВ. По энергии $E_{к0}$ определяют энергию ионизации $E_{и}$

$$E_{и} = h\nu - (E_{кф} - E_{к0}), \quad (7)$$

где $E_{кф} = (Ia)^2 + (I/a)^2 / 2E_0$ - кинетическая энергия электронов с внутреннего уровня.

Знание данных о работе выхода образца и работе выхода с уровня Ферми спектрометра полученных в эксперименте с калибровочным материалом образца позволяет определить контактную разность потенциалов (крп) между образцом и спектрометром

$$(крп) = e(\varphi_0 - \varphi_c) = E_{к0} \quad (8)$$

Теоретически была исследована возможность определения работы выхода металлов одного из двух компонент соединения (например- нанесенные пленки) по известному значению работы выхода одного из элементов, входящего в соединение, рис.5⁵, и контактной разности потенциалов между ними, например, для системы Al-Au.

Разница энергий ΔE между выбранными линиями элементов Al и Au, находящихся в контакте

$$\Delta E = E_{кф}^{Au} - E_{кф}^{Al}, \quad (9)$$

где $E_{кф}^{Au}$ и $E_{кф}^{Al}$ - табличные величины; ΔE_1 - экспериментальная величина.

Для этих же элементов, при их изоляции от спектрометра, разница энергий ΔE_2

$$\Delta E_2 = E_{кф}^{Al} - E_{кф}^{Au} = (E_{кф}^{Au} - E_{кф}^{Al}) + (e\varphi_0^{Au} - e\varphi_0^{Al}), \quad (10)$$

где $E_{кф}^{Au}$ и $E_{кф}^{Al}$ - экспериментальные величины кинетических энергий. Разница энергий в случае контакта со спектрометром и без него определяет крп между Al-Au

$$\Delta E = (крп) = \Delta E_1 - \Delta E_2 = e(\varphi_0^{Au} - \varphi_0^{Al}). \quad (11)$$

По определенной величине крп и известной работе выхода одного из элементов ($e\varphi_0$ Для Au известна), определяют работу выхода электронов другого элемента

$$\epsilon\varphi_0^{\text{эл}} = \Delta E + \epsilon\varphi_0^{\text{эл}} \quad (12)$$

При облучении образца из непроводящих материалов возникает эффект зарядки поверхности, когда на ней образуется потенциал зарядки E_z , который необходимо учитывать при определении энергии связи. Величина E_z определяется по сдвигу положения линии в шкале кинетических энергий для линии -репера (золото, углерод и т.д.).

$$E_i = \Delta E = E_{\text{квк}}^{\text{фк}} - E_{\text{квк}}^{\text{ф}} \quad (13)$$

где экспериментальные величины $E_{\text{квк}}^{\text{фк}}$ и $E_{\text{квк}}^{\text{ф}}$ - кинетические энергии калибровочной линии с зарядкой и без нее.

Энергию связи $E_{\text{эл}}^{\text{фк}}$, скорректированную на величину коэффициента зарядки $\alpha = I_{\text{н}}^2 / I_{\text{кв}}^2$, определяют по формуле

$$E_{\text{эл}}^{\text{фк}} = E_{\text{эл}}^{\text{ф}} + E_z(\alpha - 1) \quad (И)$$

При определении сдвигов энергий уровней за счет изменения химического состояния, в присутствии зарядки, использовано тормозное излучение от немонохроматизированного источника: Оже-линии и фотоэлектроны одного из внутренних уровней. Сдвиги энергий получают через информацию о разности энергий $E(\text{KLL})$ - энергия Оже-электронов, и $E_{\text{кв}}^{\text{ф}}$ - энергия фотоэлектронов, которую называют Оже-параметром α_0

$$\alpha_0 = E(\text{KLL}) - E_{\text{кв}}^{\text{ф}} \quad (15)$$

Изменение этого параметра означает изменение энергии связи $E_{\text{эл}}$ за счет изменения химической связи элемента. В практике измерений чаще используют так называемый "модифицированный" Оже-параметр, который учитывает величину возбуждающего излучения ($\alpha^* \approx \alpha_0 + h\nu$)

В третьей главе рассмотрены дестабилизирующие факторы, влияющие на величину разрешения и интенсивности исследуемой линии. К дестабилизирующим факторам отнесены: степень экранировки анализатора от внешних магнитных полей; нестабильность источника тока фокусирующих катушек; разброс экспериментальных интенсивностей в точке и колебания уровня фона. Для приборов, содержащих системы замедления, учитывается влияние нестабильности источника питания потенциала поддержки.

Для исключения этих факторов (или пренебрежение при эксперименте) используют два подхода: полностью устраняют нежелательные факторы, например внешние поля, либо ослабляют их действие до некоторого допустимого уровня, влияние которого далее учтено расчетом.

Первым фактором, дестабилизирующим поле фокусирующих катушек, является

внешнее естественное магнитное поле Земли. При создании системы компенсации внешних магнитных полей принималось, что остаточная (допустимая) величина отклонений $\Delta(B_r)$ от расчетной величины (B_{r_0}) определяется расчетным путем и является заданной величиной.

Источником возмущения рабочего магнитного поля является естественное магнитное поле Земли H_1 , которое состоит из нескольких полей [1л], имеющих разные причины своего образования. По отношению к поверхности Земли оно имеет вертикальную и горизонтальную составляющие Поле, наблюдаемое вдоль одного направления, непостоянно по величине, поэтому по времени действия его принято разделять на постоянную, $H_{1\text{п}}$, и переменную, $H_{1\text{в}}$, составляющие. Градиент поля H - составляет 3,нТл на 1 км поверхности. В пределах площади спектрометра эта величина меньше 1,нТл.

По данным [2л: 3л] типичное изменение магнитного поля Земли в течении суток составляет(30-50) нТл, а во время бурь -до 1000. нТл (в помещении института -до 200,нТл).Период колебаний поля ,измеренный в течении нескольких суток ,составляет время от нескольких часов до нескольких минут (секунд).Типичная запись изменения поля в помещении со спектрометром. рис.6^а, показала, что изменения поля Земли в течении суток не превышали 200 нТл.

Для определения части остаточного поля в объеме анализатора проведена оценка влияния возмущающего поля B_0 вдоль z -компоненты, которая позволила установить связь между величиной отклонения $\Delta(B_{r_0})$ этого поля и экспериментальной эквивалентной величиной изменения тока ΔI_n в фокусирующих катушках

$$\Delta(B_{r_0}) = k \Delta I_n = B_0 r_0 [1 - (K I / I_n)] , \quad (16)$$

где $\Delta(B_{r_0})$ - изменение внешнего поля, эквивалентное отклонению поля фокусирующих катушек: B_0 -возмущающее поле(Земли): $I_{\text{кн}}$ и I_n - ток в фокусирующих катушках для калибровочной и исследуемой линий. Отклонение поля создает ошибку расчета $\Delta E_{\text{кy}}$, вносимую в результате измерений $E_{\text{кy}}$ внешним полем B_0

$$\Delta E = \sqrt{2} m_e (B_0 r_0) \sqrt{E_{\text{кy}}} . \quad (17)$$

Оценка минимально допустимой величины B_0 для созданного спектрометра с дисперсией порядка 1 эВ/мм определялась по смещению $\Delta E_{\text{кy}}$ для линии $\text{Pd}3d_{5/2}$. При $B_0=100, \text{нТл}$ оно составило 0,3 эВ. Исходя из наивысшего класса точности (погрешность измерения 0,1 эВ) ,допустимая остаточная величина поля Земли B_0 , которой можно пренебречь в расчетах, не должна превышать (5-7) нТл

Влияние горизонтальной составляющей поля Земли связано с перемещением электронов вдоль оси z , т.е. в основном сказывается на величину интенсивности. Изменения B_0 на 100 нТл приводит к смещению вдоль оси z на 0,16-0,8 мм. т.е. увеличив выходную щель по высоте на эту величину можно сохранить величину интенсивности.

При создании первого отечественного безжелезного спектрометра (и з последующих конструкциях) была применена динамическая магнитная защита, рис.7, разработанная под требования обеспечения необходимого класса точности прибора. Это устройство, которое реагирует на изменение внешнего поля и использует активные элементы защиты, сохраняя постоянный контроль за нескомпенсированной остаточной величиной внешнего поля.

В спектрометре применена так называемая система Гельмгольца. Система создает магнитное поле равное по величине внешнему полю: обеспечивает требуемую однородность в заданном объеме и дает возможность свободного доступа к анализатору. Она состоит из двух контуров одинакового диаметра, плоскости которых параллельными друг другу, а центры контуров расположены на общей оси и расстояние между ними равно радиусу контура.

Исследуя структуру поля этой системы, было найдено, что требуемая однородность поля может быть улучшена путем изменения расстояния между кольцами. По величине отклонениями ДН поля H_z в изучаемой точке относительно поля H_{z0} на оси системы

$$\Delta H = (H_{z0} - H_z) \quad (18)$$

либо по относительной величине

$$S = \Delta H / H_{z0} \quad (19)$$

было найдено, что расстояние между кольцами Гельмгольца можно уменьшить на величину порядка 0,1 R_{cp} (радиус колец).

Для компенсации горизонтальной составляющей был рассмотрен вариант выполнения системы из квадратных контуров..

Каждый кольцо Гельмгольца имело три катушки: для компенсации B_z ; для компенсации B_x и дополнительную катушку. Компенсацию переменных полей и контроль за остаточной величиной скомпенсированного поля Земли осуществляли с помощью специально разработанной системы автокомпенсации.

Компенсацию проводили двумя ступенями, рис.7. С помощью одной обмотки колец Гельмгольца и высокостабильного источника питания компенсировалась постоян-

пая $B_{\text{З}}$; составляющая поля Земли $(1-5)10^4$ нТл. а с помощью другой обмотки и автоматического устройства компенсировались вариации этого поля. $B_{\text{З}}$ не превышающие 1000 нТл.

Величина остаточного поля B_0 была представлена через $B_{\text{Вб}}$ -постоянную и $B_{\text{Вп}}$ -переменную составляющие. $B_{\text{Вп}}$ условно, представлена через две составляющие: изменения $B_{0\text{В}}$ - сравнимые по времени с временем эксперимента, и $B_{\text{КВ}}$ -изменения за более короткий период.

Изменение $B_{0\text{В}}$ приводит к смещению линии, тогда как короткие изменения $B_{\text{КВ}}$ например с частотой 50 Гц, приводят к ее расширению (изменение ШПВ) и незначительному изменению интенсивности в максимуме. Теоретические расчеты показали, что величина $B_{0\text{В}}$ не должна превышать 5 нТл, а допустимая величина изменений $B_{\text{КВ}}$ не должна превышать 10 нТл.

Для автоматической компенсации $B_{0\text{В}}$ и $B_{\text{КВ}}$ создана специальная система автокомпенсации, представляющая замкнутую следящую систему, рис.8. Система состоит из измерителя величины магнитного поля (и его остаточной некомпенсированной части, после введения обратной связи) -магнитометра: управляемого блока питания и корректирующих звеньев. Система имеет усиление $8 \cdot 10^6$ и работает в режиме квазистационарного состояния. Динамический диапазон компенсации ± 1000 нТл, при некомпенсированной части этого поля $\pm 2,5$ нТл. На рис 5^о приведена типичная запись изменения некомпенсированной части поля в режиме автокомпенсации.

Дополнительная обмотка колец Гельмгольца была использована для проверки предложенной гипотезы применения магнитного поля колец в целях управления движением электронов (как дополнительное поле к полю фокусирующих катушек). Эксперимент показал, что наложение на рабочее неоднородное поле фокусирующих катушек второго, добавочного, однородного магнитного поля (величиной порядка 0,05 от установленной величины) равноценно изменению рабочего магнитного поля. Каких-либо изменений в форме и интенсивности линии спектра, по сравнению с управлением величины поля за счет только фокусирующих катушек, не наблюдалось.

При разработке методики определения энергетического положения линии в спектре и снижения величины погрешности определения этой величины учитывалось влияние со стороны нестабильности источника питания фокусирующих катушек (как фактор нестабильности фокусирующего поля).

~~Стабильность рабочего поля~~ зависит от стабильности тока, протекающего через

фокусирующие катушки анализатора. Теоретическая оценка допустимой величины изменения ΔI_H тока I_H , при типичных значениях постоянной $a \approx 42.186 \text{ мА/эВ}$ и $E_{kv} = < 100-1500$ эВ, составляет величину порядка $0.02-0.08$ мА. Таким образом, добившись оптимальной нестабильности источника ΔI_H в пределах $(2-3) \cdot 10^{-3} I_H$, поправка на ΔI_H в расчетах опускается. В остальных случаях расчет энергии E_{kv}^a проводится по формуле

$$E_{kv}^a = (I_H/a)^2 (1 + 2\Delta I_H/I_H) \quad (20)$$

Для исключения влияния нестабильности источника тока фокусирующих катушек была создана специальная следящая система, рис.9, с относительной нестабильностью $(\Delta I/I)$ тока I в пределах $2 \cdot 10^{-5}$. В разработанной системе предусмотрена установка любого значения тока в диапазоне $(0.1-5) \text{ А}$; диапазон точной регулировки около этой величины не менее 50 мА и дискретное изменение тока от 0.1 до I (и более) мА. Система проанализирована на быстрдействие и устойчивость. Проверка стабильности энергетического положения линии $\text{Pd}3d_{5/2}$ от общих причин нестабильности рабочего магнитного поля в течении 8 часов не превышала ошибки измерений энергии 0.1 эВ (ЮмКА), рис.10.

К дестабилизирующим факторам можно отнести и непостоянство измеряемой интенсивности в точке, наблюдаемое в эксперименте, и изменение фона, т.е. на погрешность определения величины интенсивности влияет подготовка экспериментального спектра к расчету. Интенсивность оценивается по площади под кривой распределения линии.

Первой операцией подготовки является операция сглаживания, т.е. операция, применение которой улучшает корреляцию между точками и подавляет некоррелированные шумы. В качестве сглаживающей функции было использовано соотношение

$$I(E_0) = [I(E_1) + 2I^*(E_0) - I(E_2)] / 4, \quad (21)$$

где $I(E_0)$ - интенсивность сглаженной точки; $I(E_1)$ - интенсивность в точке с энергией $E_1 < E_0$; $I(E_2)$ - интенсивность в точке с энергией $E_2 > E_0$; $I^*(E_0)$ - интенсивность в точке до сглаживания.

Вторая операция подготовки к вычислению интенсивности - операция вычитания фона. В зависимости от сложности спектрального распределения применялся один из двух методов. Метод прямой ЛИНИИ И метод пропорциональной площади (метод Ширли).

Метод прямой линии использовался для одиночных линий с малой асимметрией, когда возможен выбор крайних точек, через которые проводится прямая линия фона.

Остальная часть фона заменяется на прямые, параллельные оси энергий.

В методе пропорциональной площади нелинейная фоновая составляющая представлена ступенькой. Фоновая составляющая I_{ϕ} в каждой точке распределения представляет собой некоторую функцию от суммы всех интенсивностей I_j , лежащих со стороны $E_k > E_{k1}$

$$I_{\phi} = \kappa \sum_{j=1}^N I_j \quad (22)$$

где N - число точек всего исправляемого участка; κ - постоянная.

Истинное значение интенсивности определяли по формуле

$$I_1(i) = I_2(i) - I_2(F) \sum_{j=1}^N I_2(j) / \sum_{j=1}^N I_2(j) \quad (23)$$

где $I_1(i) = I_2(i) - I_{\phi}(i)$ - скорректированное экспериментальное значение интенсивности в спектре после удаления из экспериментального значения $I_2(i)$ фона $I_{\phi}(i)$, определенного в точке N; $I_2(F)$ - аналогичное значение в точке F; N - крайняя точка выбранного диапазона исправления, со стороны больших энергий E_k ; F - точка со стороны меньших энергий E_{k1} . Процедура повторяется (итерация) несколько раз. Площадь под скорректированной кривой определяли по формуле

$$S = 2Q = 2h \left[\left(\sum_{j=1}^N I_j \right) - 0.5(I_N - I_1) \right], \quad (24)$$

где h - шаг измерений; $0.5(I_N - I_1)$ - поправочный член

В четвертой главе описано исследование методов количественного анализа состава исследуемых объектов. Рассмотрены проблемы анализа: физические основы взаимодействия возбуждающего излучения с атомом: образование фото- и Оже-электронов; рассеяние электронов, и роль поверхностного слоя. Проведен выбор параметров и показана взаимосвязь между параметрами линии, дающих количественную оценку. Приведены методы расчета состава матрицы; поверхностного слоя: двуслойных и трехслойных систем типа поверхностные слои - матрица. Рассмотрены различные варианты методов коррекции результатов определения концентраций.

В основе метода РЭС лежит прямая зависимость интенсивности отдельной спектральной линии от концентрации исследуемого элемента. Применение метода включает в себя два аспекта :

- наличие расчетного уравнения, в котором учитываются вклады всех процессов,

влияющих на количественные изменения;

- выбор процедуры измерений, которая включает в себя особенности конструкции прибора и состояние объекта.

Существует два подхода решения количественных задач: теоретический и экспериментальный. В практике применяется некая комбинация этих подходов.

На величину интенсивности влияют три группы факторов: связанные с воздействием возбуждающего излучения; физическими процессами, происходящими в приповерхностных слоях, и конструкцией прибора.

Изучаемым объектом является трехмерная область, включающая атомы матрицы, свойства которых отличаются от свойств нижележащих слоев; абсорбированных и адсорбированных чужеродных атомов.

Параметром количественной оценки выбран фототок одиночной линии (интенсивность). Под интенсивностью понимают общее количество электронов линии, равное по величине площади под кривой распределения электронов.

Завершающим этапом анализа является переход от интенсивности к концентрации и получение правильного значения определяемой величины. Экспериментальная величина интенсивности связана с концентрацией расчетным уравнением

Основным уравнением связи экспериментальных величин(интенсивность I_A элемента А) с расчетной величиной(концентрацией C_A) является выражение

$$I_A = \{I_x \sigma_c [1 + \beta(3 \sin^2 \gamma / 2 - 1) / 2] \lambda_{eff} \exp(-\ell / \lambda_1) D(E_{KA}) T(E_{KA}) C_A, \quad (25)$$

где I_x —интенсивность возбуждающего излучения, с учетом угла падения; σ_c -сечение ионизации по Скофилду (теоретическое); λ_{eff} - эффективная(средняя) длина свободного пробега электронов с энергией E_{KA} в матрице (символ М); λ_1 - то же, но в слое углеводородов или покрытия; $[1 + p(\dots)]$ -коэффициент учета угловой асимметрии выхода электронов с данной подоболочки атома; C_L -толщина слоя углеводородов, или иного покрытия; γ -угол между направлениями возбуждения и выхода электронов в шель; $D(E_{KA})$ -эффективность детектора; $T(E_{KA})$ -пропускание анализатора; C_A -искомая концентрация элемента А.

Первые два коэффициента отражают процесс взаимодействия возбуждения и особенности строения атома; λ_{eff} и λ_1 -отражают процесс рассеяния исследуемых электронов в матрице и слое углеводородов или покрытия; Д и Т- коэффициенты учета влияния аппаратуры, в условиях эксперимента и выбранной методики анализа эти величины принимают как постоянные. Величина этих параметров выбирается из известных дан-

ных о детекторе и анализаторе.

Доля поглощенной энергии рентгеновского излучения dE_1 , приходящая на поглощение отдельных уровней атома $(\sigma_1^A)_q$ представляет собой дифференциальное сечение ионизации, т.е. доля всех квантов, которые пошли на образование электронов определенной подоболочки данного атома. Фактически это вероятность ионизации. Коэффициент $(\sigma_1^A)_q = \sigma_c$ теоретически рассчитан и табулирован. Для Оже -электронов, как продуктов вторичного процесса возбуждения, вводится дополнительный коэффициент выхода электрона A , который учитывает вероятность испускания Оже -электрона. Основной особенностью процесса возбуждения является разница в глубине проникновения рентгеновского излучения (порядка микрон) и глубине испускания электронов, возникающих при этом взаимодействии (монослои).

При выходе из материала в вакуум, электроны претерпевают неупругое рассеяние, которое существенно влияет на интенсивность линии, в зависимости от материала образца и структуры его поверхностных слоев. Наблюдается угловая асимметрия интенсивности в зависимости от асимметрии движения электронов в атоме (параметр β) и движения электронов в упорядоченных структурах (угол между направлением выхода электронов и рентгеновским излучением). Для данного типа конструкции величина β известна из эксперимента. Величина β получена расчетным путем и табулирована.

Рассеяние электронов оценивается по параметру длины свободного пробега электронов X , т.е. расстоянию, где не произошло ни одного столкновения ни с одним атомом. Величина X составляет величину порядка нескольких нанометров, т.е. на порядок меньше глубины проникновения рентгеновского излучения. Вероятность выхода P_s электрона с глубины d_c от поверхности образца, вылетевшего под углом θ к нормали на поверхность, рассматривается как зависимость от глубины

$$P_s = \exp(-d_c/\lambda \cos \theta) \quad (26)$$

Экспоненциальный член уравнения (25) представляет вероятность потерь интенсивности от глубины образования фотоэлектрона, т.е. вероятность прохождения электроном самого поверхностного слоя матрицы через слой покрытия.

Теоретический анализ представления параметров электронной линии, аппаратной функции и линии возбуждения в виде распределений Лоренца и Гаусса позволили определять интенсивность (площадь под кривой распределения) I_A в виде свертки этих функций через величину максимальной интенсивности $I_A^m(E_0)$ и полуширину ΔE_0 линии, т.е.

$$I_A = \kappa I_A^*(E_0) \Delta E_0 \quad (27)$$

где E_0 - энергетическое положение максимума интенсивности в распределении линии; ΔE_0 - ее ШПВ; κ - коэффициент пропорциональности (зависит от режимов работы).

Представляя объем поверхности через сумму отдельных последовательно расположенных монослоев образца с одинаковой концентрацией $(NC_A)_i$ атомов элемента А в плоскости i , толщиной в один монослой d , и представляя коэффициент затухания электрона, вылетевшего из этой, плоскости через κ_A , получим уравнение связи в виде

$$I_A = a(NC_A)(1 + \kappa_{A1} + \kappa_{A1}^2 + \dots) \quad (28)$$

где κ_{A1} - коэффициент затухания первого, от поверхности вакуума, монослоя; N - общее число атомов в монослое.

Теоретические и экспериментальные исследования величины интенсивности I_A показали, что число монослоев, которые вносят вклад в интенсивность, ограничено размером по глубине в пределах $\sim 3\lambda$.

Расчет концентраций элементов предусматривает использование "стандартных", т.е. реперных образцов. В основу большинства методик анализа заложена идея линейной интерполяции интенсивности сигнала I_A от элемента А в твердом теле, относительному молярному содержанию C_A этого элемента на исследуемой глубине

$$C_A = \kappa I_A \quad (29)$$

Прямая зависимость C_A от I_A принята на основании двух условий:

- границы диапазона C_A математически оправданы (так как при $C_A=0$ интенсивность $I_A=0$, а для $C_A=C_A^*$ соответствует величина $I_A=I_A^*$);
- значение удельной интенсивности S_A^* , называемой элементом чувствительности, предполагается величиной постоянной

$$S_A^* = I_A^*/C_A^* \quad (30)$$

Сравнительным элементом выбирается интенсивность I_A^{100} от 100%-го чистого элемента А с концентрацией $C_A^{100}=1$. Исследуемая концентрация определяется по формуле

$$C_d = \kappa I_A = \kappa (I_A / I_A^{100}) C_A^{100} \quad (31)$$

В методе элементной чувствительности нет необходимости получения данных от ряда образцов-реперов. Предварительно экспериментально полученные и затем табулированные данные об отношениях интенсивностей элементов относительно одного репера, позволяют использовать табличные значения S_A и экспериментальные значения интенсивностей I_A от образца и I_A^{100} от образца-репера, т.е.

$$C_A = I_A / (S_A I_{\text{ст}}^{100}) . \quad (32)$$

При сохранении условия

$$\sum_{i=1}^N C_i = 1 \quad (33)$$

для многокомпонентных систем из элементов A, B, C...N используют метод отношений

$$C_A = I_A / (I_A + I_B S_A / S_B + I_C S_A / S_C + \dots) . \quad (34)$$

в котором использованы отношения коэффициентов.

Дальнейшие исследования были направлены на развитие методов по коррекции результатов эксперимента и коррекции расчетных уравнений на различия, которые существуют в разных экспериментах. Вводилась коррекция на плотность стандартного образца; плотность исследуемого элемента: наличие тонкослойных покрытий (двухслойные системы); наличие покрытий и слоя осадков внешней среды (трехслойные системы).

Отдельно изучена количественная оценка состава тонкослойных покрытий, имеющих сплошную и частичную степень покрытия.

В главе приводится материал трех новых разработок по коррекции результатов определения состава образцов.

Для коррекции результатов широко применяемого метода внешних стандартов от влияния мешающего элемента была разработана методика графоаналитическая учета изменения интенсивности аналитической линии от интенсивности мешающего элемента. рис.11. Для этого строились два графика: зависимости концентрации C_A от интенсивности I_A^0 / I_{A0}^0 , по стандартным образцам (I_A^0 и I_{A0}^0 - интенсивности линий элемента A в стандартных образцах (текущее значение и значение выбранное для сравнения), и зависимость поправочного коэффициента $K_M = (I_A^{SM} / I_{A0}^0)$ от относительной интенсивности регистрируемой от мешающего элемента (I_M / I_M^N), где интенсивность I_M мешающего элемента является текущим значением и I_M^N - значение, выбранное для сравнения. Вторым график строили по реперным образцам, состоящим из соединений элемента A с известной концентрацией C_A и разными концентрациями C_M мешающего элемента.

Разработан метод коррекции результатов вычислений концентраций многокомпонентных систем с использованием табличных значений элементов чувствительности S_i

и системы уравнений связи (метод итераций). Концентрации C , определяли из уравнений связи типа

$$\begin{aligned} -(N-1)C_A + q_A^B C_B + \dots + q_A^N C_N &= 0; \\ q_B^A C_A - (N_B-1)C_B + \dots + q_B^N C_N &= 0, \end{aligned} \quad (35)$$

где q_A^B и т.д. -коэффициенты, учитывающие долю влияния компонент величины постоянные; C , -концентрации элементов в сложном по составу образце(элементы \dot{A}, B, C, \dots); $N_A = (I_A^{100}/I_A)$ -отношение интенсивностей элемента A от 100%-го и исследуемого образцов. Используя табличные данные для $S_i = I_i^{100}$: $S_{F13} = I_{F13}^{100}$ (первый элемент фтора) и $S_i^* = S_i/S_{F13}$, величину N_i представляют в виде

$$N_i = S_i^* (I_{F13}^{100}/I_i). \quad (36)$$

Подставляя первичные экспериментальные данные по I_i и I_{F13}^{100} получают новые, скорректированные значения C_i , а операцию вычисления повторяют, вводя в уравнение (35) новые значения C_i . Получают дважды скорректированные значения C_i^{**} и т.д. Итерации повторяют до момента, когда величина заданной абсолютной погрешности ДС, не окажется больше значения разницы последнего и предпоследнего результата расчета $[(C_i - C_i) < \Delta C_i]$. (37)

Правильность вычислений проверяется по условию

$$\sum_i C_i = 1. \quad (38)$$

Предложена методика определения стехиометрического состава двухкомпонентных систем, типа $A_n B_k$. Концентрация каждого элемента соединения (A и B), с учетом коррекции на присутствие другого элемента определялась по формулам

$$C_A^* = (I_A^x / S_B^*) / (I_B^x S_A^* + I_A^x S_B^*); \quad (39)$$

$$C_B^* = (I_B^x S_A^*) / (I_B^x S_A^* + I_A^x S_B^*). \quad (40)$$

Отношение числа атомов M , элемента A , к числу атомов k , элемента B , определялось по соотношению

$$(M/k) = (I_A^x / I_B^x) (S_B^* / S_A^*) (M_B^A / M_A^A). \quad (41)$$

где M^A - атомные веса элементов, входящих в соединение.

Основные результаты

В результате исследований, проведенных автором данной работы, установлено:

а) основными параметрами, влияющими на интенсивность, являются: разрешение и светосила спектрометра, которые зависят от свойств источника возбуж-

дения, анализатора и системы детектирования:

б) влияние возбуждающего рентгеновского излучения на интенсивность и энергетическое положение линии фотоэлектронов. Изменение связано с процессом окисления поверхности анода трубки, который изменяет состав объема поверхности излучения и, как следствие, влияет на перераспределение интенсивности вблизи энергии характеристического излучения:

в) изменение в форме распределения и энергетическом положении электронных линий от изменений тока в фокусирующих катушках:

г) различие во влиянии составляющих вариаций поля Земли на положение и форму экспериментальных линий. Медленные изменения смещают линию по энергетической шкале, быстрые изменения приводят к перераспределению интенсивности в форме линии:

д) схожесть влияния на движение анализируемых электронов, наблюдаемая от фокусирующего магнитного поля и небольшого дополнительного однородного магнитного поля колец Гельмгольца:

е) существование возможности использования смешанного излучения анода; флуоресцентного излучения подложки для определения постоянной спектрометра;

ж) существование возможности применения локального воздействия электронов на тонкие пленки-подложки, используемые для получения возбуждающего излучения;

з) наличие эквивалентности использования в расчетах величины разности энергий двух возбуждающих рентгеновских линий, и величины разности энергий связи двух уровней нескольких (или одного) элементов, при их применении в уравнениях для определения постоянной спектрометра;

и) влияние условий контакта образца и спектрометра на разность кинетических энергий между положением линии вторичных электронов и линией любого уровня спектра электронов:

к) влияние наложения близко расположенных линий на величину интенсивности аналитической линии;

л) взаимовлияние элементов многокомпонентных систем на расчетные величины концентраций;

м) возможность взаимной коррекции вычисления концентрации элементов и определение стехиометрического состава двухкомпонентных систем без применения стандартных образцов.

Приведенные автором исследования позволили:

- установить физическую причину неустойчивости получения распределения электронов в спектре в начальный период эксперимент;
- выделить основные параметры конструкции спектрометра, влияющие на точностные характеристики прибора и количественные характеристики спектра электронов
- впервые создать и применить систему стабилизации тока катушек анализатора с относительной неустойчивостью $(1-2) \cdot 10^{-5}$ от установленной величины;
- впервые создать систему автоматической компенсации вариаций магнитного поля Земли, работающую в квазистойчивом режиме;
- впервые показать возможность использования добавочного однородного магнитного поля для управления движением электронов за счет совмещения функций компенсации и управления в системе компенсации магнитных полей;
- впервые предложить новую концепцию определения постоянной спектрометра, основанную на использовании энергии связи калибровочных линий при возбуждении электронов от одного рентгеновского источника;
- впервые предложить методику определения параметра спектрометра за счет применения одного источника рентгеновского излучения и флуоресцентного излучения подложки, либо другой характеристической линии, выделенной из смешанного излучения источника;
- предложить новые методы определения постоянной спектрометра основанные на принципе разности энергий связи двух уровней от элементов образца (методики - один источник, один элемент, два уровня: или - два элемента, два уровня);
- впервые показать возможность применения локального (точечного) возбуждения рентгеновского излучения электронами и использования тонкослойных анодов-подложек образцов для определения постоянной спектрометра: метод - одна электронная пушка, два анода подложки, выполненные в виде тонких фольг из двух разных материалов, один уровень: либо метод - пушка, один анод-подложка, два напыленных материала;
- впервые предложить учет зарядки, при смене источников возбуждения через Оже-параметры;
- предложить новые методы определения контактной разности потенциалов между образцом и спектрометром и между двумя образцами;
- предложить новые методы коррекции определения концентраций элементов в образце от наложения линий "мешающих" элементов и взаимовлияния элементов в многоком-

понентных системах;

- предложить методику определения стехиометрического состава двухкомпонентных систем без использования стандартных образцов.

На основании данной работы можно сделать вывод, что количественный анализ состава поверхности методом РЭС связан: с разработкой новых методик измерений, получаемых на основе существующих принципах взаимодействия излучения с веществом: поиском новых физико-химических принципов получения данных, влияющих на количественные характеристики; с совершенствованием измерительного оборудования в целом и его отдельных узлов; с разработкой расчетных способов обработки спектров и расчета по результатам измерений

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1.Hedman J.,Kasson M.Nordling C.,Nilsson R.,Sorokina M.F.,Kliyschnikov O.I. Trapesnikov V.A.,Nemnonov S.A.. The Electronic Structure of some Palladium Alloys studied by ESCA and X-ray Spectroscopy // Pchysica Scripta.-1971.-V.4. -N1. -P. 1-7.

2.Трапезников В.А., Евстафьев А.В. Сапожников В.П.,Шабанова И.Н. Ключников О.И., Максютов Ф.Б.,Кузнецов В.Л. ,Соколов О.Б. Электронный магнитный спектрометр// Физ. мет. и метал. -1973 -Т.36.-N6.- С. 1293-1305

3.Трапезников В.А., Евстафьев А.В. Ключников О.И. и др. Создание р-спектрометра с двойной фокусировкой в поперечном магнитном поле с автокомпенсацией вариаций внешних магнитных полей (электронный магнитный спектрометр). Москва. 1974 -135с -Дей. .ВНТИцентр N -Б. 361909

<

4.Сорокина М.Ф. Ключников О.И., Немнонов С.А. и др. Исследование электронной структуры некоторых палладиевых сплавов методами рентгеновской спектроскопии и ЭСХА. Матер. междунар. симпозиума //Электронная структура переходных металлов, их сплавов и соединений. Сб.докл.-Киев ,1974. - С. 162-167

5.Ключников О.И., Бараз Э.М. Трапезников В.А. Источник тока для питания системы компенсации электронного спектрометра// Аппаратура и методы рентгеновского анализа -Лен.:СКБ РА ,1974.-Вып. 13. -С.109-112

6. Ключников О.И., Пономарев Ю.Ф. Сапожников В.П. Прецизионный источник постоянного тока для безжелезного магнитного спектрометра// Металлофизика- 1975. - N.60. - С.79-83

7.Ключников О.И., Пономарев Ю.Ф., Реутов Ю.Я. Автоматическая компенсация вариаций магнитных помех в рабочем пространстве электронного спектрометра //Приборы и техника эксперимента -1974.- N.2. - С. 136-139

8.Клюшников О.И., Барз Э.М. Устройство съема информации в магнитном спектрометре. А.С. СССР N. 492930, 1975

9.Трофимова В.А., Клюшников О.И. Колобова К.М., Немнонов С.А. Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры сплавов титана с палладием// ФММ. -1975 -т. 40. -N3. -С.524-528.

Ю.Колобова К.М., Клюшников О.И., Немнонов С.А. Трапезников В.А. Исследование никельпалладиевых сплавов методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии // ФММ.-1976.-Т.41.- N6. -С. 1201-1207.

11. Клюшников О.И., Колобова К.М., Трофимова В.А., и др. Рентгеноэлектронные и рентгеноспектральные исследования некоторых бинарных сплавов Pd -металлов, // Сб. докл. Междунар. симпозиума Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия Киев.-1977. – С.37

12.Клюшников О.И., Трапезников В.А., Федоренко В.В. и др Исследование элементного состава дефектов типа "черных пятен" в отливках из высокопрочных чугунов// Сб. науч. докл: 1У Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических расплавов,-Свердловск:1980.- ч.П. -С.382-385

П.Колобова К.М.,Клюшников О.И., Трапезников В.А. Исследование сплавов системы Ni-Pt методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии // Межвуз.сб.- Физика и электроника-Ижевск : 1981 - С. 133-140

14.Варганов Д.В., Карпов В.Г., Клюшников О.И. и др. Автоматизированный рентгеноэлектронный магнитный спектрометр для исследования сплавов //Приборы и техника эксперимента -1990 -N5. -С.214-217

15.Клюшников О.И. Способ регистрации энергии электронов в магнитных анализаторах.-Москва,1997- 8с.-Деп. в ВИНТИ, N.73 -B97

16.Клюшников О.И.,Об одном способе калибровки рентгеноэлектронных спектров -Москва,1997-8с.,Деп.в ВИНТИ. N414 -B97

17.Клюшников О.И., Источники возбуждения в рентгеноэлектронной спектроскопии,-Москва,1997-96с.Деп. в ВИНТИ, N.415 -B97

13.Клюшников О.И.,Магнитные анализаторы в рентгеноэлектронной спектроскопии, -Москва. 1997-171с.-Деп. в ВИНТИ, N.416 -B97

19.Клюшников О.И., Калибровка электронного спектра по двум обращениям.-Москва.1997-5с.-Деп. в ВИНТИ, N.725 -B97

20.Клюшников О.И.,Определение концентраций элементов многокомпонентных систем в электронной спектроскопии -Москва, 1997 -4с. -Деп в ВИНТИ.. N. 2898 -B97

21. Ключников О.И. Способ калибровки электронного спектрометра по возбуждающему и флуоресцентному возбуждению. - Москва. 1997- 6с. - Деп. в ВИНТИ. N 2900 -B97

22. Ключников О.И. Количественная рентгеноэлектронная спектроскопия. - Москва. 1997-70с. - Деп. в ВИНТИ. N. 3013 -B 97

23. Ключников О.И. Определение концентраций элементов в присутствии мешающих элементов - Москва. 1997- 5с. -Деп. в ВИНТИ. N.3014 -B97

24. Ключников О.И. Методы калибровки в электронной спектроскопии - Москва. 1997-105с. -Деп. в ВИНТИ. N.3015 -B97

25. Ключников О.И. Способ определения работы выхода электронов методом рентгеноэлектронной спектроскопии. //Журн.структ.хим.-1998.- Т.29.-N6. -С.1138-1142

26. Ключников О.И. Методы коррекции результатов количественного анализа в рентгеноэлектронной спектроскопии //Журн.структ.хим. - 1998.-Т.29.-N6.-С.1142-1145

27. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Шрайбер С.И., Варганов Д.В., Карпов В.Г., Ключников О.И., Певенев В.В., Создание автоматизированного электронного магнитного спектрометра для исследования расплавов. Москва. 1985-127с. Деп. в ВНИИцентр. патв. N 02880067297.

28. Ключников О.И., Стрекаловский В.Н., Определение постоянной электронного спектрометра через Оже-параметры. // Приборы и тех. эксп. - 2000. - N.4. -С.137-138

29. Ключников О.И., Стрекаловский В.Н. Рентгеноэлектронные исследования оксидных твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ • Сб. докл. междунар. тех. конф. "Физико-химия в технологии оксидно-силикатных материалов". -Екатеринбург.-2000. //Вестник УГТУ – 2000.- N1.- С.131-132.

30. Nikitina E.V., Kudyakov V.Ya., Klyushnikov O.I., Effect of sulfur and oxygen on the corrosion of stainless steel when in a fuel cell carbonate electrolyte // Journ. of Power Sources , - 2001.- N.1- P.4374

31. Ключников О.И. Способ возбуждения электронных спектров исследуемого вещества. Патент N2171464. Москва. ВНИИ. 2001.

32. Ключников О.И., Стрекаловский В.Н., Глинских Л.В., Бамбуров В.Г., Рентгеноэлектронные исследования продуктов взаимодействия оксидов висмута и туля. //Аналитика и контроль,- 2000.- Т.4. -N.5.- С.447-453

33. Ключников О.И., Сальников В.В., Богданович Н.М., Изучение электронных спектров перовскитов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_3$. // Химическая физика и мезоскопия.- 2000.- Т.2.-N2.- С. 179-186

34. Ключников О.И., Стрекаловский В.Н., Вакарин С.В., Изучение твердых растворов на основе оксидов висмута и эрбия методом рентгеноэлектронной спектроскопии // Химическая физика и мезоскопия- 2000.- Т.2.-N2- С.171-178

35.Ключников О.И., Определение стехиометрического состава двухэлементных систем // Вестник Удмуртского университета, -2000, -N1. -СМ 16-118

36.Ключников О.И., Никитина Е.В., Электронно-спектроскопическое исследование модифицированных расплавов карбонатов щелочных металлов// Расплавы- 2002. - N2. - С.43- 48

37.Ключников О.И., Сальников В.В.,Богданович Н.М., Изучение электронных спектров сложных оксидов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_3$, со структурой перовскита // Неорг. Матер. – 2002- Т.38.-N3 .- С.331- 335

38..Ключников О.И., Сальников В.В.,Богданович Н.М., Изучение электронных спектров сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (M-Mn,Fe,Ni,Cu). со структурой перовскита // Неорг. Матер. - 2002.- Т.38.-N3. - С.336- 342

39. Ключников О.И., Сальников В.В.,Богданович Н.М., Рентгеноэлектронные спектры манганитов $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ // Неорг. Матер. - 2002- Т.38.-N12 .- С.1507- 1513.

Цитированная литература

1л. Яновский Б.М.,Земной магнетизм, ч.П -Л.:ЛГУ ,1963- с.263

2л. Гульель А.В. ,Троицкая В.А. ,Геомагнитные пульсации и диагностика магнитосферы - М.:Наука ,1973 -208с.

3л.Пудовкин М.И. ,Распопов О.М. ,Клейменова М.П. , Возмущения электромагнитного поля Земли, т.2 - Л .ЛГУ, 1976 - 270 с.

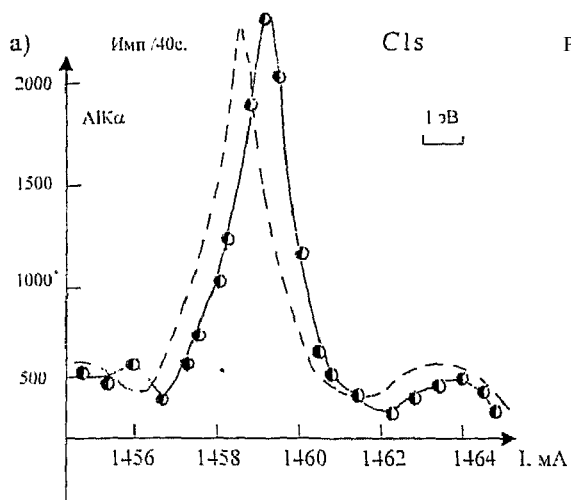
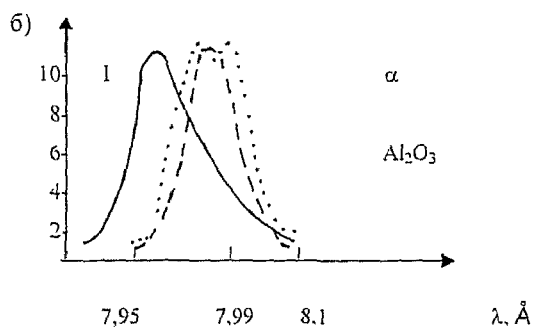


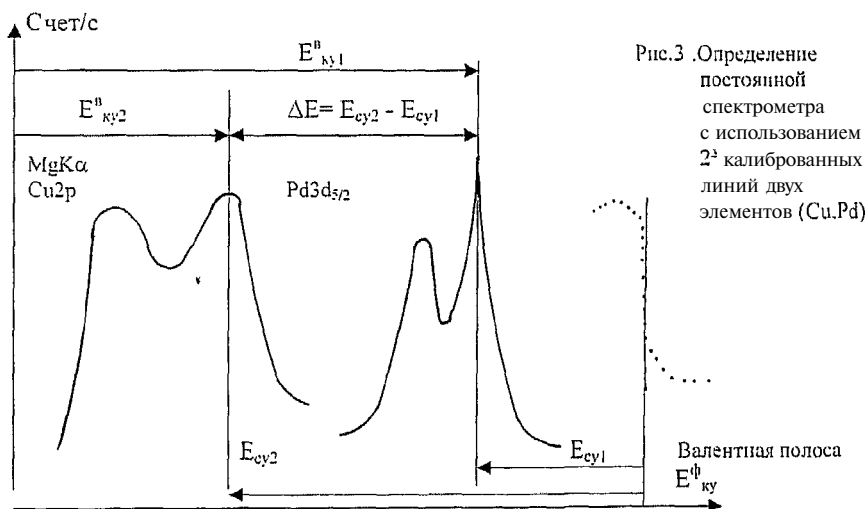
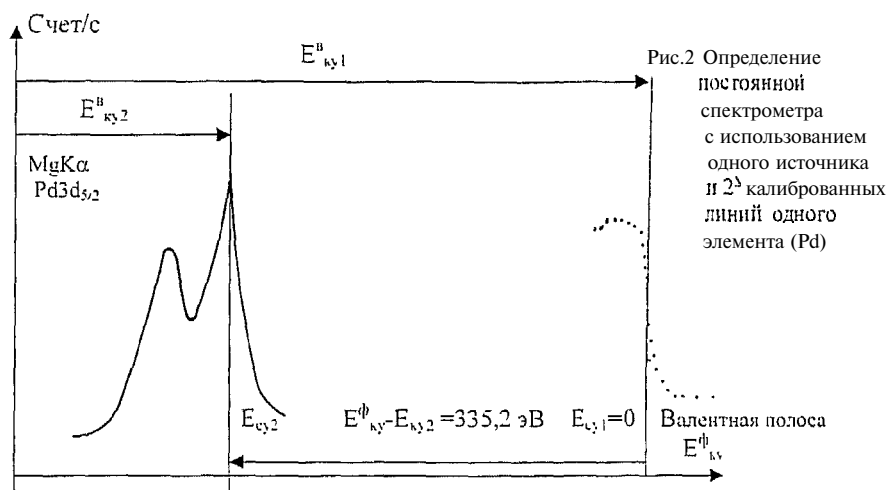
Рис. 1. Электронный спектр углерода
от осадка на золотом образце:

а- 1 - спектр, полученный за первые
30 минут эксперимента:

2 - после 30 минут (сплошная)

б - спектры рентгеновского излучения
K β -линии (сплошная) от алюминия
и (точки) и γ (пунктир) модифика-
ций окисла Al_2O_3 , показывающие
значительное различие в положе-
нии пиков и форме линий





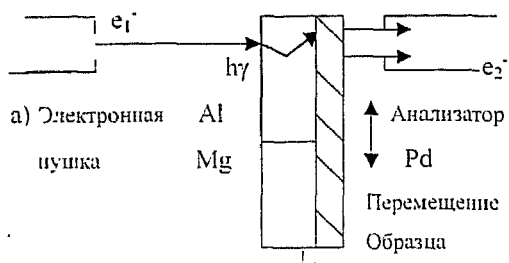


Рис.4. Изображение принципа процедур калибровки локальными методами

а) - два анода, один образец:

Mg, Al -аноды(подложки):

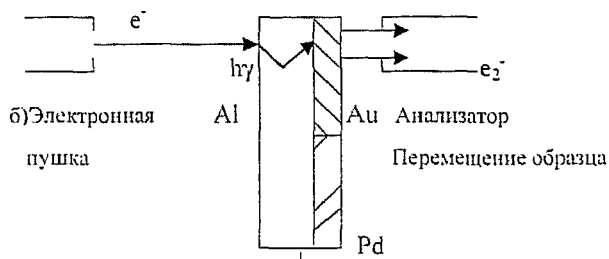
б) - один анод, два образца:

Au, Pd -калибровочный материал:

Al -подложка - анод ;

e_2^- - фотоэлектроны;

e_1^- - возбуждающие электроны



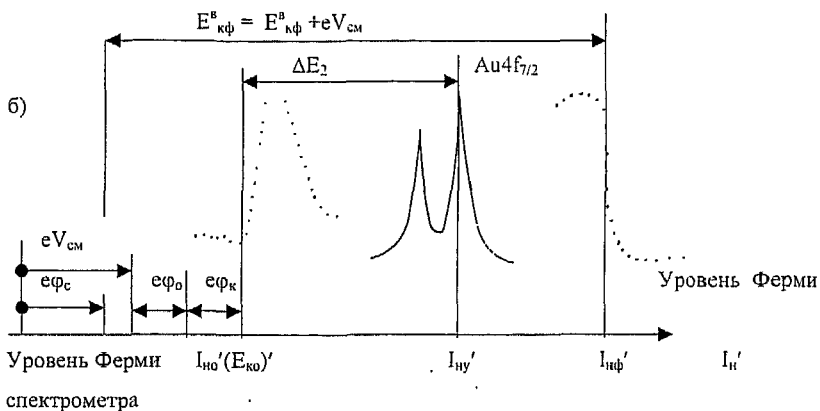
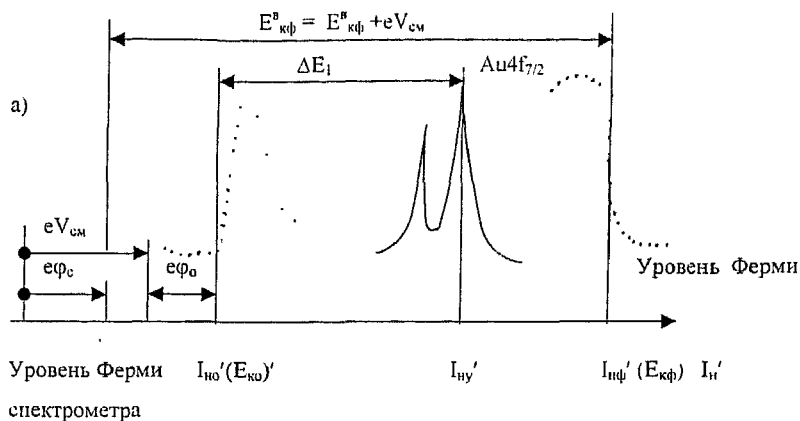
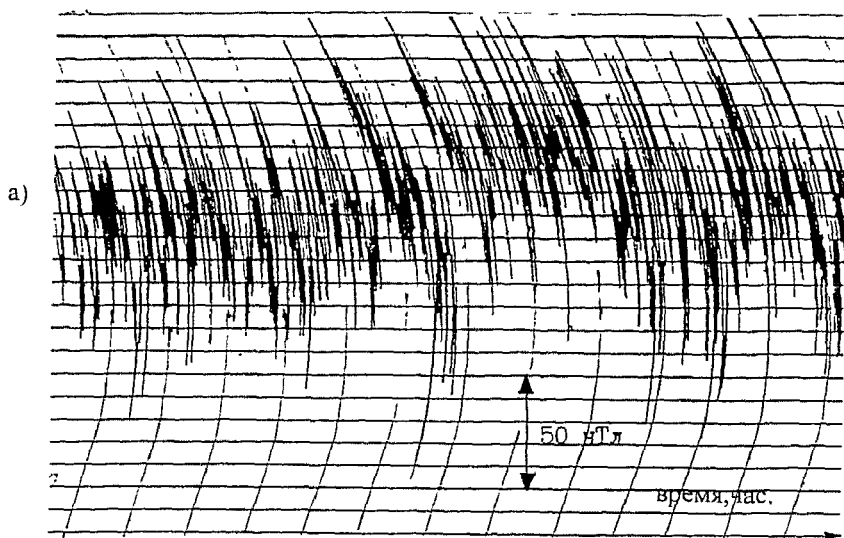


Рис.5. Схематическое изображение спектра фото- и вторичных электронов по определению работы выхода электронов из сплава и контактной разности потенциалов между элементами сплава в случаях: разрыва контакта и включения дополнительного напряжения $V_{\text{см}}$ между спектрометром и образцом чистого металла (а) и в случае применения сплава из двух чистых металлов (б).

Ордината - интенсивность; абсцисса - ток

B_0



ΔB_0

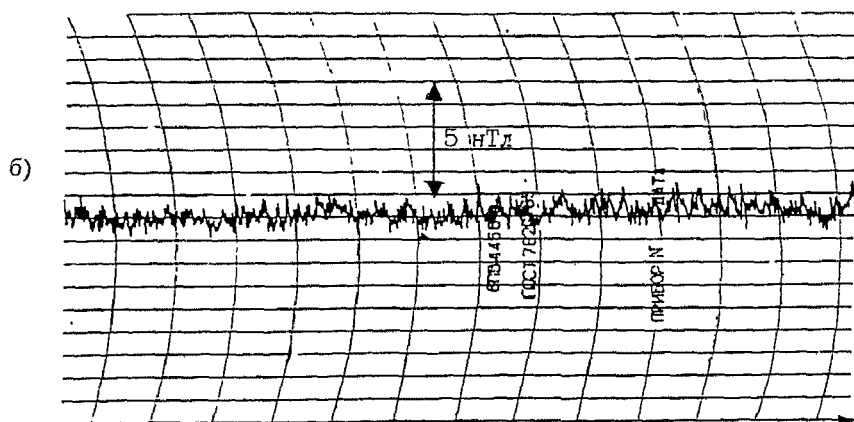


Рис.6 Типичная запись изменений магнитного поля в помещении института в течение суток (а) и изменение поля при включенной системе автокомпенсации (б).

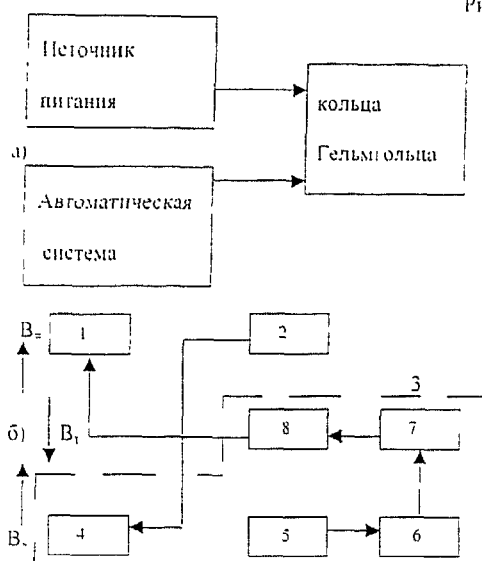


Рис. 7. Блок-схема системы компенсации

магнитного поля Земли

а - общая и б - развернутая схемы

1 - компенсационные катушки; 2 -

источник питания; 3 - система

автокомпенсации; 4 - катушки

компенсации B_z ; 5 - ферроэлектр.

6 - магнетометр; 7 - усилитель;

8 - корректирующее устройство;

B_0 - внешнее поле; B_1 - постоянное

поле колец Гельмгольца; B_z -

переменное поле этих колец

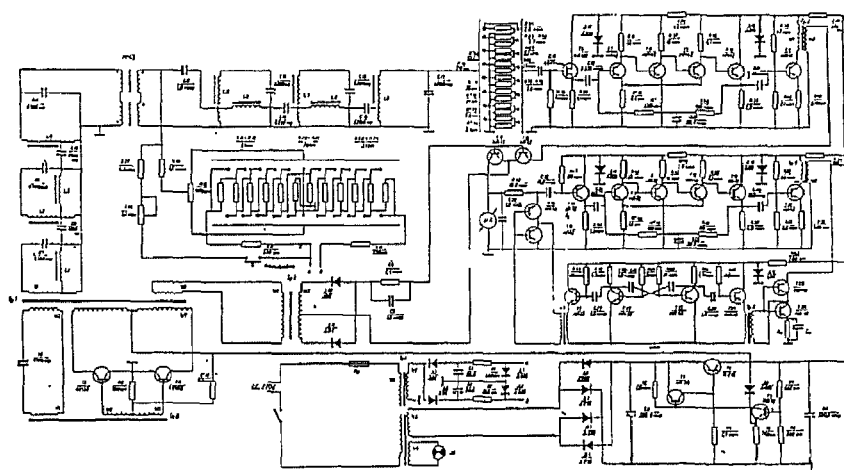


Рис. 8 Принципиальная схема системы автокомпенсации вариаций магнитных полей

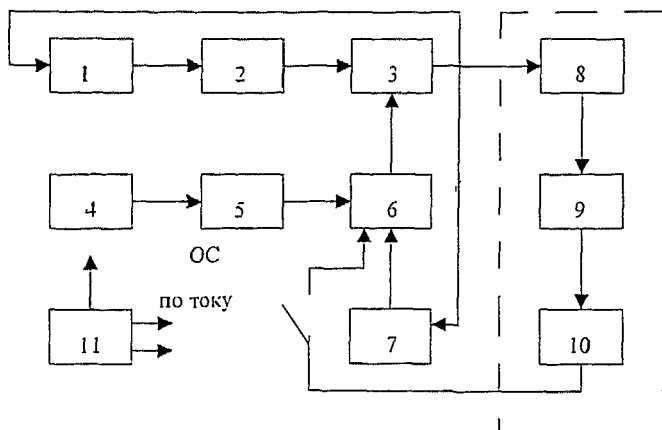


Рис.9.Блок- схема источника тока фокусирующих катушек.

1 –схема защиты от перегрузки; 2 –источник питания; 3 –регулирующий источник. 4 - вспомогательный источник; 5 -источник опорного напряжения. 6 - усилитель постоянного тока и схема сравнения; 7 - цепь отбора; 8 - датчик тока нагрузки; 9 — потенциометр Р-34S; 10 - вспомогательный усилитель постоянного тока. 11 -блок автоматики управления током фокусирующих катушек .

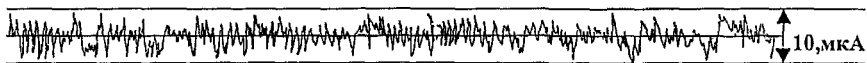


Рис. 10 Запись изменения установленного в нагрузку тока величиной 1,5 А во времени .

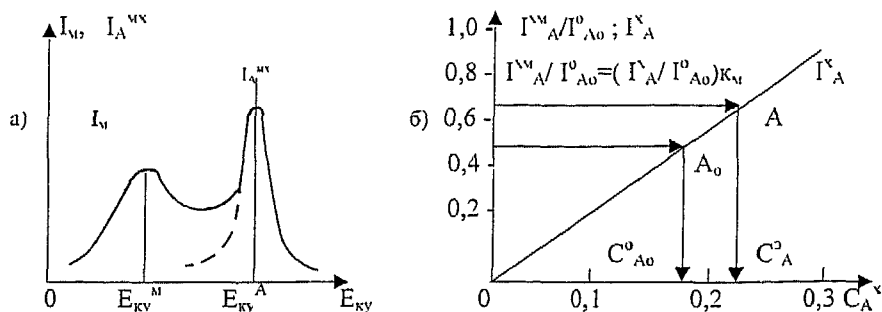


Рис.11. Модельное представление наложения линии мешающего элемента М

(интенсивность I_M) на аналитическую линию (интенсивность I_A^{Mx})

а - наложение линий;

б - аналитический график $C_A^0 = (I_M/I_A^0) \cdot K_M$ для образцов с известным составом

C_A^0 элемента А в образцах без мешающего элемента (прямая)

A_0 -репер($C_{A_0}^0; I_{A_0}^0$); I_A - интенсивность от образцов-стандартов с текущими

координатами C_A^0 ; C_A^3 - экспериментальное значение искомой концентрации;

K_M - коэффициент, учитывающий наложение от линии мешающего элемента

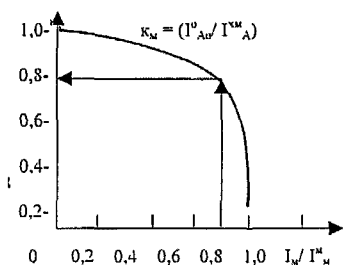


Схема графика поправок $K_M = f(I_M)$

I_M - интенсивность линии мешающего элемента

I_A^{Mx} - в пробе с максимальным содержанием

I_A^0 - интенсивность линии элемента А без

мешающего элемента (выбрана за репер)

Подписано в печать 17/11/2013 Формат 60X84/16
Бумага для множительных аппаратов. Усл. печ л 2.31
Тираж 100 экз. Заказ № 46
Ротапринт РГППУ. г.Екатеринбург, ул. Каширская. 73